

10/585240

AP20 Rec'd PCT/PTO 29 JUN 2006

Information Disclosure Statement

1. Japanese Patent Publication No. S 51-103191

A method for preparing a thermoplastic resin composition comprising the steps of: melt-kneading 95 to 5 weight part of polybutylene terephthalate(PBT) resin with respect to 5 to 95 weight part of polyester resin, and simultaneously forming a composition having the dispersed resin particle size of equal to or less than 50 μ m in a matrix phase; and blending the mixture to be a solid phase.



特許願(4)

50.3.-7

昭和年月日

特許長官殿

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物の製造法
ネッカソンセイジンソセイブツ ケイソウソウ

2. 発明者

ナゴヤシミツクナルミヨウケイジンヤマ ハシチ
名古屋市緑区鳴海町字伝治山8番地
姓 名
ナカシル
氏名
北中實

3. 特許出願人

103-□□

郵便番号 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
住所 (315) 東レ株式会社
名 称 代表取締役 藤吉次英

(外3名)

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 類似書の副本 1通

50 02703

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

ポリアミド樹脂5~9.5重量部に対して、ポリブチレンテレフタレート樹脂を9.5~5重量部の割合で溶融混練すると共にマトリックス相に分散されている分散相の樹脂の粒径が30μ以下の組成物となした後、ついでこれを固相状態でさらに重合せしめることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、後れた機械的性質を有するポリアミド樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂との混合物に関するものであり、さらに詳しくは、ポリアミド樹脂5~9.5重量%とポリブチレンテレフタレート9.5~5重量%とを溶融状態で混練し、マトリックス相中に分散相を形成する樹脂相の平均粒径を30μ以下にした後、当該混合

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-103191

⑫公開日 昭51.(1976)9.11

⑬特願昭 50-27053

⑭出願日 昭50.(1975)3.7

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号	7133 45
	6911 45 7365 48
	6911 45 6970 48
	7133 45

⑮日本分類

26(5)D12	C08G 63/26
26(5)D101.1	C08G 69/06/1
26(5)E1	C08L 67/02
26(5)E011.1	C08L 77/02
25(1)D328.2	C08L 77/06
25(1)D48	

⑯Int.CI²

物を固相重合することを特徴とする後れた機械的性質を有する熱可塑性樹脂組成物の製造法を提供するものである。

従来から、ポリアミドおよびポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステルは、優れた物理的、化学的性質を有しているため、繊維、フィルムをはじめ成形品用途に広く用いられている。しかしながらポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステルを単独で用いた場合には、染色性の不足、耐熱水性の不足などの欠点があり、一方ポリアミドを単独で用いた場合には、吸水による機械的性質の低下や寸法変化が大きいこと、繊維として用いた場合に腰がないことなどの欠点があつた。これらの欠点を克服するため、ポリアミドとポリエチレンテレフタレートを中心とする熱可塑性ポリエステルとを溶融混合して紡糸し、繊維用途に用いることが種々検討されてきた。ところがこれら公知のポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの化合物を射出成形、押出成形などに

より製造される成形品用途に適用した場合、ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの間に相溶性が全くないため、成形時に凝集による相分離が進行し、機械的性質の極めて脆い成形品しか得られないのが実情である。

そこで本発明者らはかかる欠点を解決するため試験検討した結果、次の方法によりポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの混合物を用いた成形品の脆さを改善し得ることを見いだし、本発明に到達した。すなわち熱可塑性ポリエステルの中から特にポリブチレンテレフタレートを用い、これをポリアミドと溶融状態で混練するとともにマトリックス相に分散されている分散相の樹脂の粒径を30μ以下となした後、これを固相状態でさらに重合をせしめるのである。かくすることによつて本発明で得た成形物は極めて強靭となる。

一般に線状高分子物質の機械的性質はその重合度に依存し、引張破断伸びや引張衝撃強さなどの性質は重合度が高くなればなるほど大きく

なることが知られている。

ところが驚くべきことに本発明のポリアミドとポリブチレンテレフタレートの溶融混合物を固相重合したもののは、あらかじめ固相重合等の操作により高重合度化したポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを単に溶融ブレンドしたものに比べ、はるかに強靭であることが見いだされた。したがつてポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの溶融ブレンド後の固相重合による強靭化は、単なる分子量の増大による効果だけではないことが明らかである。さらに驚くべきことは、ポリブチレンテレフタレートとポリアミドとを特定の状態で混合した場合にのみ特異的に固相重合後の強靭化効果が認められることであり、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルを用いた場合には、ポリアミドと溶融混練後固相重合を行なつても強靭化効果はほとんど認められないとことである。

以下さらに具体的に本発明法について述べる。
まずポリアミドを用意する。

本発明に用いるポリアミドは一般式 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ または $\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{CO}$ (ここでn: 3~11)で示されるω-アミノ酸またはω-ラクタムから得られるポリアミド、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ヨーキシリレンジアミン等のジアミンと、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン酸、テレフタル酸等の二塩基酸とから導かれるポリアミドの単独重合体、共重合体または混合重合体等いずれのポリアミドでも用いられる。これは公知の方法で得られる。

次にポリブチレンテレフタレートを用意する。本発明に用いるポリブチレンテレフタレートはテレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルとブタンジオールまたはテトラヒドロフランとから得られ、少許の共重合成分としてフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの二塩基酸およびまたはエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコールなどのジオール類が含まれている共重合体も使用できる。

両ポリマーを準備したら両者を混合して溶融

混練をする。混合比はポリアミド樹脂5~95重量部に対してポリブチレンテレフタレート樹脂を95~5重量部の割合であつて、かつ両者の和が100重量部となるような割合で混合する。ついで溶融混練する。本発明にあつては以下で述べる固相重合による強靭化効果を、効果的にするために、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの混合状態を特定化する必要がある。すなわちマトリックス相中に分散相を形成する部分の分散粒径が30μ以下、より好ましくは10μ以下とする必要である。分散粒径が30μをこえると、固相重合による強靭化効果が十分発現しないため好ましくない。そこでこのような混合状態を達成するために、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを混練する方法としては、いかなる方法を用いてもよいが、たとえば次のような方法がある。

- (1) 両成分の粉末あるいはペレットを押出機に供給し、溶融状態で激しく混練する。
- (2) 両成分が可溶である溶媒にとかし、溶液

状態で混合し溶媒を蒸発させるか、非溶媒を加えて両成分の混合粉末沈殿を得る。などである。

かくして得た混合物のマトリックス相中に分散する分散相の樹脂の粒径は30μ以下であるが、該粒径を調べるにはたとえば溶融混練して得た混合物を冷却して固化し、固化物断面を切断して顕微鏡等で分散相の粒径を測定して判断する。粒径が大きければ溶融混練をより激しくする等の処置をとつて30μ以下の分散相をもつ混合物を得る。そして固相状態で重合をする。

本発明でいう固相重合とは、従来公知のポリエステルあるいはポリアミドに対する固相重合法のいかなるものも用い得る。固相重合温度のとり得る上限は、ポリアミドとポリブチレンテレフタレートとの混合組成比で変化する。ポリアミドがマトリックス成分となる組成比では固相重合温度の上限はポリアミドの融点であり、ポリブチレンテレフタレートがマトリックス成分となる組成比ではポリブチレンテレフタレー

トの融点(約225℃)が上限となる。固相重合温度の下限は、ほほ120℃程度以上である。

固相重合時間は、操作する固相重合温度により変化するが、一般には3~72時間が適当である。固相重合に用いる温度と時間との組み合わせの好適な範囲は、固相重合後の樹脂混合物を差動走査熱量計(以下DSCと記す)により測定したときの融解ピークの特徴を用いて適切に決定し得ることが、本発明の検討において認められた。すなわち好適な固相重合の時間と温度の範囲は、樹脂混合物中のいずれか1種の樹脂成分に注目し(通常は最多組成比を占める樹脂を述べばよい)その融解ピークをDSCにより10℃/分の昇温速度で測定したとき、その融解ピークが100℃と当該樹脂の融点との間で多重吸熱ピークを示すような範囲に選べばよい。比較的高温の固相重合を行なつた場合には融解ピークの多重化は短時間で起り、低温で固相重合を行なつた場合には融解ピークを多重化させるのに比較的長時間が必要であり、固相重

合による融解多重ピークの出現と、固相重合による強制化効果の発現とには良い対応が認められた。

なお、この融解多重ピークが、その融解ピークに注目している樹脂以外の樹脂の融解ピークであるか否かは、一度融解した試料を空気中に取り出す等して比較的急冷した試料を再度10℃/分で昇温して融解ピークを観測することにより確認することができる。すなわち、固相重合により融解ピークが多重化した場合には、そのピークは一度融解することにより再び現われることはないが、他の樹脂成分の融解ピークである場合には再びその融解ピークは出現することから、両者を区別することができる。

固相重合は熱的には比較的高温における長時間の熱処理に対応するため、固相重合した試料にはその熱処理に応じた構造が生じ融解ピークが多重化するが、固相重合により生じた構造は一度融解することにより、消失してしまうからである。

固相重合を効率よく行なうためには、148g以下の減圧度を用いるのが好ましいが、予熱した不活性ガスを流すことにより、常圧でも固相重合を行なうことが可能である。本発明において用いる固相重合条件は、少なくとも樹脂混合物の溶融粘度が固相重合する前に比べて上昇するよう設定する必要があり、溶融粘度の上昇しない範囲で用いられる通常の乾燥条件とは本質的に異なる。固相重合により良好な機械的性質が発現するようになる樹脂混合物の溶融粘度は、固相重合する前のポリアミド樹脂およびポリブチレンテレフタレートの溶融粘度によつても異なるが、例えばポリマー-カプロラクタムとポリブチレンテレフタレートとを用いた場合樹脂混合物の固相重合後の見掛けの溶融粘度は 3.0×10^3 ボイズ程度以上(ASTM D 1238およびJIS K 6760に準じて製作されたメルトイインデキサーを用い、温度250℃、荷重1kgを用いて測定したときの見掛けの溶融粘度)であり、ポリヘキサメチレンアジバ

実施例 1, 2, 3

ミドとポリブチレンテレフタレートを用いた場合、樹脂混合物の固相重合後の見掛けの溶融粘度は 5.5×10^3 ポイズ程度以上（温度を 280 °C に設定する他は上記と同一の条件で測定したときの見掛けの溶融粘度）にする必要がある。

このように本発明はポリアミドとポリブチレンテレフタレートとを特定の状態の混合物が得られるよう溶融混合し、かかる後に固相状態において重合することによつてすぐれた機械的性質の樹脂混合物を得ることを本質とするが、この本質を逸脱しないかぎり他の操作をさらに本発明に付与することも可能である。例えば両ポリマーを溶融混合する際、ポリアミドまたは／およびポリブチレンテレフタレートに対する重合触媒、耐熱剤、対候剤、粘度安定剤、着色剤、染料、難燃剤、結晶核剤、可塑剤等の添加剤の他、ガラス繊維、炭素繊維、アスペクト繊維等の繊維状補強剤、タルク、クレー、磁母、ケイ酸カルシウム、ケイ砂、ガラスピース等の粒状充填剤等を共存させることもできる。

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

引張試験片を得た。この試験片を用いて機械的性質を測定し表 1 の結果を得た。機械的性質は、温度 23 °C、相対湿度 65% のふん囲気下においてひずみ速度 5.0 秒⁻¹ 分の引張試験およびハンマ容積 3.0 ml · sec、ハンマ持ち上げ角 12.7° の引張衝撃試験を行なうことにより評価した。なお溶融ブレンドチップ中の分散状態は、ウルトラミクロトームにより約 5 μ の厚さに切り出した試料を、スライドグラスとカバーグラスの間に液体パラフィンを用いて封入し、位相差顕微鏡により観察して行なつた。比較例として重合度の高いポリエーテルカブロラクタム（溶融粘度 9.5×10^3 ポイズ）とポリブチレンテレフタレート（溶融粘度 5.6×10^3 ポイズ）とを同一押出機で溶融ブレンド、ペレタイズ後、80 °C、16 時間、1 MPa の減圧下に乾燥したペレットを用いて同様の測定を行なつた。この結果高重合度ポリアミドと高重合度ポリブチレンテレフタレートとを単に溶融ブレンドしたものに比べて、本発明にかかる溶融ブレンド後の固相重合によ

ASTM D 1238 や JIS K 6760 に準じて製作されたメルトイインデキサーを用い、温度 250 °C、荷重 1 kg を用いて測定したときの見掛けの溶融粘度（以下単に溶融粘度と記す）が 1.2×10^3 ポイズのポリエーテルカブロラクタムチップと溶融粘度が 2.3×10^3 ポイズのポリブチレンテレフタレートチップとを所定量ドライブレンドし、250 °C に設定した直徑 3.0 mm、L/D 2.2.3、圧縮比 5.0 のフルフライドスクリューを有する押出機を用いて溶融状態で成形した後ガット状に押し出して水冷し、約 3 mm の長さに切断してペレタイズした。このペレットの溶融粘度は $1.5 \sim 1.8 \times 10^3$ ポイズの範囲であつた。このペレットを 190 °C、0.5 MPa の減圧下に 21 時間固相重合し、溶融粘度が $1.8 \sim 3.2 \times 10^3$ のペレットを得た。このペレットを用いて 250 °C に設定したホットプレスにより厚さ約 0.8 mm のシートを圧縮成形し、このシートから打ち抜き法により、ダンベル型

り高重合度化したものは、破断伸び、引張衝撃強さとともに大きく極めて強制である。

表 1

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ナイロン 6 / ポリブチレンテレフタレート 混合比（重量比）	80/20	50/50	20/80	80/20	50/50	20/80
溶融ブレンドチップ中の分散相粒子	約 10 μ	約 10 μ				
固相重合 時間 (hrs)	190	190	190	—	—	—
溶融粘度 ($\times 10^3$ poise)	18	52	32	82	59	58
引張弹性率 (kg/cm^2)	159	146	143	139	148	141
引張降伏強さ (kg/cm^2)	695	628	571	580	— ^{a)}	— ^{a)}
引張伸び (%)	6	5	8	6	— ^{b)}	— ^{b)}
引張破断強さ (kg/cm^2)	609	691	500	689	547	530
引張破断伸び (%)	150	270	250	20	7	7
引張衝撃強さ (kg/cm^2)	170	280	380	80	20	30

a) 脆性破断のため降伏を示さない。

表 2

~~や高強度化したものには、破断伸び、引張衝撃強さとともに大きくなりても強くなる。~~

比較例 4, 5, 6

実施例 1, 2, 3 で述べたポリブチレンテレフタレートの代わりにポリエチレンテレフタレート（メルトイインデキサーにより温度 275°C、荷重 1kg を用いて測定したときの見掛けの溶融粘度が 3.0×10^3 poise のもの）を用い、実施例 1～3 と同じスクリューを備えた 30mm の押出機およびホットプレスの設定温度を 280°C に保つた他は、実施例 1, 2, 3 と全く同様の操作を行ない表 2 の結果を得た。

(本頁以下空白)

項目	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ナイロン 6 / ポリエチレンテレフタレート 混合比（重量比）	80/20	50/50	20/80
溶融ブレンドチップ中の 分散相粒径	約 10 μ	約 15 μ	約 10 μ
固相重合	温度 (°C)	190	190
	時間 (hrs)	21	21
溶融粘度 ($\times 10^3$ poise)	12	11	11
引張弾性率 (kg/cm^2)	168	161	142
引張降伏強さ (kg/cm^2)	786	760	644
引張降伏伸び (%)	6	6	5
引張破断強さ (kg/cm^2)	618	610	580
引張破断伸び (%)	160	23	70
引張衝撃強さ ($kg\cdotcm/cm^2$)	76	57	46

この結果、ポリブチレンテレフタレート（実施例 1, 2, 3）の場合にくらべてポリエチレンテレフタレートでは機械的性質のうち特に引張衝撃強さ、破断伸びが劣り、ポリアミドと熱可塑性ポリエステルとの混合物の脆さを改善することができない。

実施例 4, 5

メルトイインデキサーにより、250°C、荷重 1kg を用いて測定したときの見掛けの溶融粘度が 1.0×10^3 ポイズのポリマー・カプロラクタムペレットと同一条件下で測定したときの見掛けの溶融粘度が 2.0×10^3 ポイズのポリブチレンテレフタレートペレットとを重量比で 8 : 2 になるよう計量し、ドライブレンドした後、押出機のスクリュー形状、スクリュー回転数を種々変化させて溶融混練した後、ガット状に押し出して水冷し約 3mm の長さに切断してペレタイズした。これらペレットについて分散組織を顕微鏡により観察したところ混練条件により、約 10 μ～約 50 μ の範囲で分散状態が変化し

ていた。これらペレットを 190°C、0.5 MPa 以下の減圧下に 21 時間固相重合したものと実施例 1, 2, 3 と同様の方法で機械的性質を評価し表 3 に示す結果を得た。この結果分散相粒径が 30 μ を越えると、引張破断伸び、引張衝撃強さの低下が著しく、固相重合による強靭化効果が発現しないことが明らかである。

(本頁以下空白)

表 3

項目		実施例 4	実施例 5	比較例 7	比較例 8
スクリュー形状	直 径	30 mm	30 mm	15 mm	15 mm
	L/D	22.5	22.5	14.0	14.0
	圧縮比	5.0	5.0	2.0	2.0
	タイプ	フルフライト	フルフライト	フルフライト	
スクリュー回転数 (r.p.m.)	60	16	100	50	
溶融ブレンドチップ中の分散相粒径	約10 μ	約30 μ	約40 μ	約50 μ	
固相重合	温 度 (°C)	190	190	190	190
	時 間 (hrs)	21	21	21	21
溶融粘度 ($\times 10^3$ poise)	17	14	15	15	
引張弾性率 (kg/cm^2)	155	154	159	156	
引張降伏強さ (kg/cm^2)	716	710	704	692	
引張降伏伸び (%)	61	62	57	61	
引張破断強さ (kg/cm^2)	728	650	634	650	
引張破断伸び (%)	220	122	8	15	
引張衝撃強さ ($kg\cdotcm/cm^2$)	374	109	77	60	

機械的性質を評価し、表4の結果を得た。

表 4

項目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 9	
ナイロン66/ポリブチレンテレフタレート 混合比(重量比)	80/20	50/50	20/80	50/50	
溶融ブレンドチップ 中の分散相粒径	約10 μ	約10 μ	約10 μ	約10 μ	
固相重合	温 度 (°C)	200	200	200	—
	時 間 (hrs)	15	15	15	—
溶融粘度 ($\times 10^3$ poise)	25	31	28	23	
引張弾性率 (kg/cm^2)	164	152	150	155	
引張降伏強さ (kg/cm^2)	792	755	631	— a)	
引張降伏伸び (%)	6	6	5	— a)	
引張破断強さ (kg/cm^2)	620	605	632	590	
引張破断伸び (%)	85	110	152	9	
引張衝撃強さ ($kg\cdotcm/cm^2$)	151	137	192	51	

a) 脆性破断のため降伏を示さない。

実施例 4, 7, 8

マルトイインデキサーにより275で、荷重1kgを用いて測定したときの見掛けの溶融粘度が 1.5×10^3 poiseのポリヘキサメチレンアジパミドのチップと、同一条件下で測定した見掛けの溶融粘度が 1.8×10^3 poiseのポリブチレンテレフタレートチップを所定量ドライブレンドし、280°Cに設定した実施例1~3と同じスクリューを備えた30mm押出機のホッパー部に供給し溶融状態で混練した後、ガット状に押し出して水冷し、約3mmの長さに切断してペレタイズした。これらペレットの溶融粘度は $1.4 \sim 1.6 \times 10^3$ poiseの範囲であつた。このペレットを200°C、0.5 MPa以下の減圧下で15時間固相重合し、見掛けの溶融粘度が25~ 31×10^3 poiseのペレットを得た。このペレットを用いて、280°Cに設定したホットプレスにより厚さ約0.8mmのシートを成形し、このシートから打ち抜き法により、ダンベル型引張試験片を得、実施例1, 2, 3と同様の方法で

比較例として重合度の高いポリヘキサメチレンアジパミド(溶融粘度 2.2×10^3 ポイズ)とポリブチレンテレフタレート(溶融粘度 2.8×10^3 ポリアミド)とを同一押出機で溶融ブレンド、ペレタイズ後、80°C、16時間、1MPaの減圧下に乾燥したペレットを用いて同様の測定を行なつた。この結果、高重合度ポリマ同志を単に溶融ブレンドしただけでは、極めて脆いものしか得られない一方、本発明の溶融ブレンド後の固相重合により高重合度化したものは極めて強靭であることが明らかである。

特許出願人 東レ株式会社

5. 前記以外の発明者:

ナゴヤシミヅクナルミチヨウメガチャヤ
名古屋市緑区鳴海町嫁ヶ茶屋196

キリムラシンイチロウ

桐村俊一郎

ナゴヤシミナミクシヨウヲウ
名古屋市南区四条町1-64

コバヤシヒロカズ

小林裕和

ナゴヤシシヨウククムラクモヲウ
名古屋市昭和区村塙町10-3

カワキサトシ

河合清成